

Zur Darstellung und Kenntnis
von Isothiocyanaten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München



vorgelegt
von
Erich KAMMERL
aus
München

Juli 1956

A u s z u g

Z U R D A R S T E L L U N G U N D K E N N T N I S

V O N I S O T H I O C Y A N A T E N (1,2)

Für unser Laboratorium, das sich seit Jahren mit der Darstellung von Carbodiimiden beschäftigt, ist nicht unwichtig, eine wohlfeile Methode zur befriedigenden Darstellung von Isothiocyanaten zu beschreiben, denn Carbodiimide von der Zusammensetzung $R-N=C=N-R'$ mit verschiedenen Kohlenstoffresten werden aus Thioharnstoffen $R-NH-CS-NH-R'$, diese aus primären Aminen und Isothiocyanaten bereitet.

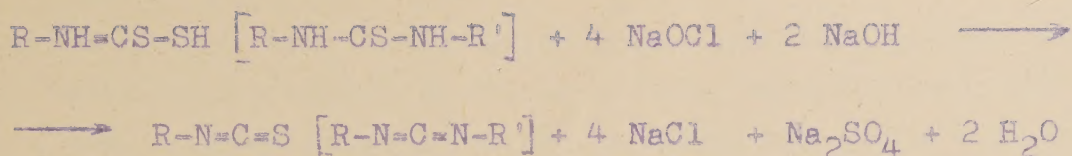
I. Grundlagen des Natriumhypochlorit-Verfahrens zur Darstellung von Isothiocyanaten

In unserem Laboratorium wurde an Hand von zahlreichen Reihenversuchen ein wohlfeiles und bisher unbekanntes Verfahren zur Darstellung von Isothiocyanaten entwickelt, das davon ausgeht, dass Isothiocyanaten in befriedigender Ausbeute (75 bis 90 % d.Th.) erhalten werden, wenn wässrige alkalische Hypochlorit-Lösung auf die Ammonium-Salze von N-monosubstituierten Dithiocarbamidsäuren einwirkt. Die Umsetzung von N-substituierten Dithiocarbamaten und Hypochlorit ist mit dessen Einwirkung auf N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe (3) vergleichbar; denn bekanntlich vereinigen sich Isothiocyanate und Hydrosulfide zu N-monosubstituierten Dithiocarbamaten (4), Carbodiimide mit Schwefelwasserstoff zu N,N'-disubstituierten Thioharnstoffen (5). Demnach sind Dithiocarbamate und Thioharnstoffe gleichartige Addukte, welche durch Oxydation ihres gemeinsamen Bestandteiles, des Schwefelwasserstoffes, mittels Hypochlorit in Isothiocyanate und Carbodiimide gespalten werden:



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0052



Dieses Verfahren eignet sich zur Darstellung von bisher bekannten

- 1) Isopropyl-isothiocyanat
- 2) n-Butyl-isothiocyanat
- 3) Cyclohexyl-isothiocyanat
- 4) Phenyl-isothiocyanat

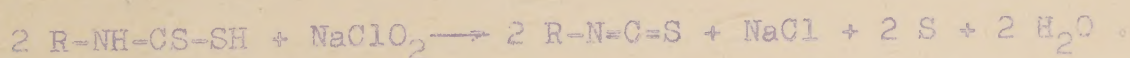
sowie von unbekannten

- 5) 1-Dimethylamino-propan-isothiocyanat-(3)
- 6) 1-Diäthylamino-pentan-isothiocyanat-(4)

aliphatischen wie aromatischen Isothiocyanaten.

II. Grundlagen des Natriumchlorit-Verfahrens zur Darstellung von Isothiocyanaten

Unser Laboratorium beschäftigte sich nach Abschluss der unter I. erwähnten Untersuchungen mit der Auffindung anderer Oxydationsmittel, die es gestatten, aus den N-monosubstituierten Dithiocarbamidsäuren bzw. deren Salzen, Schwefelwasserstoff ähnlich dem Natriumhypochlorit-Verfahren abzuspalten, zu Isothiocyanaten zu gelangen. Dabei wurde auch an die Darstellung von Isothiocyanaten empfindlicher aromatischer Amine gedacht, die mittels Natriumhypochlorit nicht möglich war. Als ein geeignetes Oxydationsmittel erwies sich eine wässrige Lösung von 80-proc. techn. Natriumchlorit, die auf die Ammonium-Salze N-monosubstituierter Dithiocarbamidsäuren einwirkt:



Die Umwandlung des Dithiocarbamate in Isothiocyanate mittels

Natriumchlorit wird dabei unter ähnlichen Bedingungen wie mit Natriumhypochlorit ausgeführt. Sie bedurfte aber wie dort zahlreicher Reihenversuche, bis reproduzierbare Ausbeuten zwischen 77 und 95 % d.Th. erreicht werden konnten. Zu bemerken ist, dass nach der Behandlung der Ammoniumdithiocarbamate mit Natriumchlorit Ammoniak als Base im Reaktionsgemisch vorhanden ist; die Oxydation des Dithiocarbamates mittels Natriumchlorit findet also im alkalischen Medium statt. Bei der gleichartigen Umsetzung von Ammoniumdithiocarbamaten mit alkalischer Hypochlorit-Lösung wird Ammoniak zersetzt.

Die Wahl von Natriumchlorit als Oxydationsmittel in wässriger Lösung von $\text{pH} > 7$ war bisher unbekannt (6). Die Oxydation von Ammonium-dithiocarbamaten zu Isothiocyanaten mit Natriumchlorit in alkalischer Lösung ist nicht nur neuartig sondern auch in der Durchführung einfach. Das Verfahren ist infolge der gesicherten Rohstoffbasis (Amin, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Methylenchlorid, Natriumchlorit) wirtschaftlicher und wird seit einiger Zeit in der Technik durchgeführt.

Es bewährt sich zur Darstellung von bisher unbekannten

- 1) 1-Methoxy-propan-isothiocyanat-(3)
- 2) 1-n-Butoxy-propan-isothiocyanat-(3)
- 3) 1-Diäthylamino-propah-isothiocyanat-(3)

sowie bekannten

- 4) Dodecyl-isothiocyanat
- 5) 3-Oxy-phenyl-isothiocyanat
- 6) Isopropyl-isothiocyanat
- 7) n-Butyl-isothiocyanat
- 8) 1-Diäthylamino-pentan-isothiocyanat-(4)
- 9) Cyclohexyl-isothiocyanat
- 10) Phenyl-isothiocyanat
- 11) 2-Methoxy-phenyl-isothiocyanat
- 12) 3-Methoxy-phenyl-isothiocyanat
- 13) 4-Methoxy-phenyl-isothiocyanat
- 14) 4-Dimethylamino-phenyl-isothiocyanat

aliphatischen und aromatischen Isothiocyanaten.

L i t e r a t u r

- 1) VII. Mitt.: E.SCHMIDT, F.ZALLER, F.MOOSMÜLLER u.
E.KAMMERL, A.585, 230 (1954)
- 2) VIII. Mitt.: E.SCHMIDT, E.KAMMERL, D.ROSS u.
F.ZALLER , A.594, 233 (1955)
- 3) E.SCHMIDT u.M.SEEFELDER, A.571, 84 (1951)
- 4) z.B. werden Natrium- und Kalium-N-Alkyl-dithiocarbamat
(H.WILL, A.92, 63 (1854). Natrium-N-n-Propyl-dithiocarb-
amat (M.DELEPINE, Bl. (4), 3,644 (1908), wässr.Lösungen
der Natrium- sowie Calcium-N-Alkyl-, N-n-Butyl-, N-Cyc-
lohexyl-dithiocarbamates (D.P. 845 516, ausg.31.7.1952),
aus den zugehörigen Isothiocyanaten und Hydrosulfiden
erhalten.
- 5) W.WEITH, B.7, 10 (1878); B.8, 1531 (1875)
- 6) Natriumchlorit, das grosstechnisch zugänglich ist, dient
zum Bleichen polymerer Kohlenhydrate z.B. Cellulose, Cel-
lulosederivaten sowie von vollsynthetischen Fasern z.B.
Orlon. Für diesen Zweck ist Natriumchlorit als Oxyda-
tionsmittel in wässriger Lösung nur bei pH < 7 wirksam.

L e b e n s l a u f

Am 21. Juli 1924 wurde ich in München als Sohn des Abteilungspflegers Ignaz KAMMERL und seiner Ehefrau, der Lehrerin Franziska KAMMERL, geb. GÜNTHER, geboren.

Nach 4 Klassen Volksschule erfolgte im Jahre 1936 der Übertritt in das Neue Realgymnasium in München, dem ich bis zu meiner Einberufung zum Militär im Februar 1943 angehörte. Bis zum 9. Mai 1945 war ich Angehöriger der ehemaligen Deutschen Wehrmacht, dann, bis zu meiner Flucht im Herbst 1946, Kriegsgefangener in russischen und tschechischen Lagern.

Meiner Immatrikulation an der Universität München im Winter-Semester 1946/47 folgte ein Aufbaudienst von 500 Stunden am Chemischen Universitäts-Laboratorium und eine Wartezeit von 2 1/2 Jahren auf einen Arbeitsplatz im chemischen Praktikum. Trotz dieser widrigen Umstände und häufiger Tätigkeit als Werkstudent konnte ich im Oktober 1950 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im Oktober 1952 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegen. Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1953 bis Januar 1956 unter Leitung von Herrn Professor Dr. Erich SCHMIDT ausgeführt.

